

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-124166

(43)Date of publication of application : 05.06.1987

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/00
C09D 11/16

(21)Application number : 60-262560

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.11.1985

(72)Inventor : TOMITA YASUKO

IWATA KAZUO
TOCHIHARA SHINICHI

(54) RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To carry out recording such as ink jet recording, etc., having sufficient drying and interlocking rate on any of various recording materials, forming high-quality image free from blot, by using a specific recording solution consisting of water, an organic solvent and water-soluble dye.

CONSTITUTION: (A) A solution comprising at least (i) water, (ii) an organic solvent and (iii) water-soluble dye, having solubility of the component (iii) in the component (ii) of $\leq 5\text{wt\%}$ and 3W30wt% content of the component (ii) is used to carry out recording on (B) recording material such as common office paper, low sizing paper having fibers exposed to the surface, etc. At least one solvent of the component (ii) has preferably $\geq 120^\circ \text{C}$ boiling point.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-124166

⑬ Int.Cl. ⁴ C 09 D 11/00 11/16	識別記号 101 P S Z P U C	府内整理番号 A-7016-4J 7016-4J	⑭ 公開 昭和62年(1987)6月5日 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)
---	-------------------------------	--------------------------------	---

⑮ 発明の名称 記録方法

⑯ 特願 昭60-262560
 ⑰ 出願 昭60(1985)11月25日

⑱ 発明者 富田 康子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 発明者 岩田 和夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑳ 発明者 栄原 伸一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ㉑ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ㉒ 代理人 弁理士 吉田 勝廣

明細書

1. 発明の名称

記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 記録液により被記録材に記録を行う記録方法において、上記記録液が、少なくとも水、有機溶剤および水溶性染料からなり、上記水溶性染料の上記有機溶剤に対する溶解度が5重量%以下であり、且つ該有機溶剤の含有量が、3～30重量%の範囲であることを特徴とする記録方法。

(2) 記録方法が、インクジェット方式である特許請求の範囲第(1)項に記載の記録方法。

(3) 有機溶剤の少なくとも1種の沸点が、120°C以上である特許請求の範囲第(1)項に記載の記録方法。

(4) 被記録材が、一般事務用紙である特許請求の範囲第(1)項に記載の記録方法。

(5) 被記録材が、表面に繊維が露出している低サイズ紙である特許請求の範囲第(1)項に記載の

記録方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、筆記用具、プリンター等の種々の記録器具を使用する記録方法、特に記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行なうインクジェット記録方式に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方法は、記録時の騒音の発生が少なく、また、カラー化対応が容易で高解像度の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

インクジェット記録方法では、記録液（以下インクという）として各種の水溶性染料を水または水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが多く使用されている。この場合、使用されるインクの特性として、粘度、表面張力等の物性値が適当な範囲にあること、溶解成分の溶解安定性が高く、微細なオリフィスを目詰まりさせないこと、充分に高い濃度の記録画像を与えること、保存中に物

性値の変化または固形分の析出が生じないことが要求される。

更に上記の特性に加え、被記録材の種類に制限されずに記録が行えること、定着速度が大きいこと、記録画像の耐光性、耐水性、耐溶剤性に優れていること、解像度の優れた記録画像を与えること等の性質も要求される。

上記の如き種々の要求性能を満足させるために、従来から水溶性染料等の色素、媒体としての水および有機溶剤、界面活性剤等の添加剤等について種々の研究が行われている。

しかしながら、今までの多くの研究にも関わらず、必ずしも上記の要求性能はすべて満足されておらず、そのために印字段階におけるインクの性能の劣る点をカバーすべくインクジェット記録用紙と称される特別に調製する被記録材が数多く提案されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記の如く、特定のインクを用い、該インクに適合すべく処理されたインクジェット記録用紙を

合には、紙の内添剤の種類によって画像品質等が左右され、例えば中性紙等には効果がない。また、このようなインクは強アルカリ性であるため、家庭やオフィスでの使用には危険度が高い。

従って、本発明の目的は、特にインクジェット記録方法において前述の如き一般的な必要性能を有するとともに、いずれの種類の被記録材に対しても十分な乾燥・定着速度を有し、且つ特に滲みを生じ易い低サイズの一般事務用紙に対しては滲みのない高品位の画像を形成することができる記録方法を提供することである。これらの目的は以下の本発明により達成された。

(発明の開示)

すなわち、本発明は、記録液により被記録材に記録を行う記録方法において、上記記録液が、少なくとも水、有機溶剤および水溶性染料からなり、上記水溶性染料の上記有機溶剤に対する溶解度が5重量%以下であり、且つ該有機溶剤の含有量が、3～30重量%の範囲であることを特徴と

使用すれば、印字品位およびインクの定着性については殆ど満足できる結果が得られる。しかしながら、一般に広く使用されているコピー用紙、レポート用紙、ボンド紙、伝票用紙、連続伝票用紙、高サイズ紙、低サイズ紙、普通紙等の一般事務用紙にインクジェット記録を実施すると、使用した紙の性質に従って、定着・乾燥の遅れ、インクの滲み等種々の問題が発生する。

例えば、インクジェット記録用インクには、一般に乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の有機溶剤が添加されているが、このようなインクでサイズ度の高い普通紙に記録を行うと、これらの紙は吸液性が低いためインクの乾燥に長時間を要して実用性がなく、またインクの吸収性を高めるために、インク中に界面活性剤を添加することも行われているが、この場合には乾燥速度は向上するものの、印字の滲みが大となり、高品位の画像が得られないという別の問題が生じる。また界面活性剤の代わりに強アルカリ性物質を添加することも提案されているが、この場

する記録方法である。

本発明を更に詳細に説明すると、従来、水溶性染料を含むインク、特にインクジェット記録用インクは、吐出ノズル等の乾燥による目詰まりを防止するために多価アルコール等の高沸点且つ水溶性の有機溶剤が添加されており、このようなインクで高サイズ度の紙等に記録を行うと紙の吸液性が低いためインク中の水分は速やかに蒸発しても紙上に難揮発性の有機溶剤が残り、且つ染料が溶解状態にあるので、ヘッドや手指等が触れた場合にこれらの手指等を汚染したり、印字が乱れる等の問題を生じる。

一方、一般事務用紙の如く低サイズ度で表面に繊維が露呈しているような紙の場合には、同様に水が蒸発しても有機溶剤が残り且つ染料がこの有機溶剤に溶解しているため、時間の経過とともにこの染料溶液が紙の繊維に沿ってあるいは繊維間の空隙中に拡がって滲み等を生じ品字品質が低下するものであった。

従って、このようなインクジェット記録用イン

クとしては、記録装置のノズル等、機器内にあるときは十分に染料が溶解状態にあるが、紙等の被記録材に付与された場合には、インク中の染料がインク媒体から容易に析出して滲み等を生じないことが理想的であり、このようなインクを使用すれば上記の如き種々の問題点が解決されることが予想された。

本発明者は、このような理想的なインクを得るべく鋭意研究の結果、インク中に加える有機溶剤として、水と有機溶剤の混合液中では染料を十分に溶解し、被記録材上で混合液中の水が蒸発して水の比率が低下すると染料が迅速に析出するような有機溶剤を選択および使用することにより、高サイズ度の紙に印字しても印字部におけるインクの水分の蒸発によりインク中の染料が速やかに析出するので、印字部に触れた他の部品を汚染したり、印字が乱れたりせず、また低サイズ度の紙においても同様な水の蒸発によって染料が速やかに析出する結果、液媒体のみは紙中に滲むが染料は滲まずに、高品位の印字が可能であることを見い

出した。

以上の如き好ましい結果を与える有機溶剤について研究したところ、このような有機溶剤としては水溶性染料に対する溶解度が5重量%以下のものが適当であり、またこのような有機溶剤の使用量も重要であって、インク中で占める量が3～30重量%であるときに上記の如き好ましい作用効果、すなわち水分が蒸発する前（記録機器やノズル内）は染料が十分に溶解状態を保ち、且つ水分の蒸発（紙上）によって染料が容易に析出するという作用効果を示すことを知見したものである。

本発明を第一に特徴づけ、本発明で使用するインク中の水溶性染料それ自体は公知のものでよく、例えば、直接染料、酸性染料、堿基性染料、反応性染料、食品用色素等に代表される水溶性染料がある。特にインクジェット記録方法のインクとして好適であり、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たすものとしては、

例えば、C.I.ダイレクトブラック17、19、32、51、71、108、146、154；
 C.I.ダイレクトブルー6、22、25、71、86、90、106、199；
 C.I.ダイレクトレッド1、4、17、28、83；
 C.I.ダイレクトエロー12、24、26、86、98、142；
 C.I.ダイレクトオレンジ34、39、44、46、60；
 C.I.ダイレクトバイオレット47、48；
 C.I.ダイレクトブラウン109；
 C.I.ダイレクトグリーン59等の直接染料、
 C.I.アッシュドブラック2、7、24、26、31、52、63、112、118；
 C.I.アッシュドブルー9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234；
 C.I.アッシュドレッド1、6、32、37、51、52、80、85、87、92、94、115、

180、256、317、315；
 C.I.アッシュドエロー11、17、23、25、29、42、61、71；
 C.I.アッシュドオレンジ7、19；
 C.I.アッシュドバイオレット49等の酸性染料が好ましく、
 その他、C.I.ベーシックブラック2；
 C.I.ベーシックブルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；
 C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、37；
 C.I.ベーシックバイオレット7、14、27；
 C.I.フードブラック1、2等が挙げられる。

上記の染料の例は本発明で使用するインクに対して特に好ましいものであり、使用する染料はこれらの染料に限定されるものではない。

このような水溶性染料は、インク中において一般には約1～10重量%、より好ましくは2～5重量%を占める割合で使用する。

インクに使用する溶媒は、水と水溶性有機溶剤

との混合溶媒であって、好ましくは水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。また、水としては、種々のイオンを含有する一般的の水ではなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4アルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、ブロビレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、

記録機器内、ノズル等における乾燥防止が不十分となり、目詰まり等の問題が生じ易くなる。また有機溶剤の量が30重量%を超える量になっても、インク中の染料の溶解状態が不安定になったり、また印字部の染料の析出が遅れたり、乾燥性が不十分となる等好ましくない。また、本発明で使用するインクは上記の成分の外に必要に応じて、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

本発明で使用するインクは主として上記の成分からなるものであり、本発明で使用するインクの主たる特徴は上記の如き成分からインクを調製するにあたり、使用的水溶性染料と使用的有機溶剤との組合せを特定の組合せとし、且つ水と有機溶剤の混合比を特定の比率とした点にある。すなわち、前記の水溶性染料および有機溶剤はいずれも使用し得るものであるが、使用した水溶性染料が使用した有機溶剤、好ましくは120°C以上の沸点を有する有機溶剤の少なくとも1種に対し

ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリュールメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等の如く、その沸点が常圧で120°C以上のが好ましいものである。

インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量中で3~30重量%、より好ましくは5~20重量%を占める範囲である。有機溶剤の量が3重量%未満であると、インクの

て5重量%以下の溶解度を有するように水溶性染料を選択し且つその使用量を上記の如くに限定して使用することが必要である。

尚、本発明における水溶性染料の有機溶剤に対する溶解度とは、常圧下25°Cにおいて、100gの有機溶剤に対する水溶性染料の溶解g数である。

このような特徴によって、本発明で使用するインクは、記録機器内やノズル等においては、染料の溶解状態が十分であり、且つ記録後は水溶性染料が水の蒸発とともに速やかに溶解状態から脱し、流动性を失うものであるので、種々の被記録材におけるインクの乾燥不良や滲みの問題も解決され、滲みのない高品質および高解像度の記録画像が特別に用意したインクジェット記録用紙は勿論、一般的の普通紙等を用いても容易に形成し得るものである。

本発明方法において使用できる被記録材は、従来多数提案されている各種のインクジェット記録用紙あるいはOHP用のプラスチックシートを使

用しても当然優れた記録が可能であり、その他一般に事務用として広く使用されているコピー用紙、レポート用紙、ボンド紙、伝票用紙、連続伝票用紙、コンピューターの打出し用紙等がいずれも使用でき、またこれらの用紙は低サイズ紙でも高サイズ紙でもよい。特にサイズ度が低く、記録面にセルロースの繊維が露呈されているような普通紙の場合には、従来のインク、特にインクジェット用インクを用いると、印字部の滲みが激しく高品位の印字は不可能であったが、本発明方法においては、前記の如きインクの作用効果によって、このような低サイズ度の普通紙であってもインクの滲みが生ぜず、高品位の印字が得られるので、本発明方法はこのような低サイズ度の用紙を用いた場合に一層適している。

本発明は特にインクジェット記録方法として有用なものであり、このようなインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材にインクを付与し得る方式であれば、いかなる方式でもよく、それ

射する方式であり、噴射されたインク粒子は噴射と同時に、情報信号に応じて帯電させる。帯電したインク粒子は偏向電極板間を通過する際、帯電量に応じて偏向される。この方式を利用した別的方式としてマイクロドットインクジェット方式と称される方式もあり、この方式では、インク圧力、励振条件をある範囲の適正値に保ち、ノズル先端より大小二種類のインク液滴を発生し、この中小径液滴のみを記録により利用するものである。この方式の特徴は、従来並みの太いノズル口径でも微少液滴群を得ることができる点である。

第3の方式としてはピエゾ素子方式があり、この方式では、インクに加える圧力手段として、他方式の如くポンプの様な機械的手段でなく、ピエゾ素子を利用する。ピエゾ素子に電気信号を与えて機械的変位を生じさせることにより、インクに圧力を加え、ノズルより噴射させる方式である。

また、特開昭54-51837号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化によ

らの方式の代表的なものは、例えば、アイアイイー・トランス アクションズ オン インダストリィ アプリケイションズ (IEEE Transactions on Industry Applications) Vol.JA-13, No.1 (1977年2、3月号)、日経エレクトロニクスの1976年4月19日号、1973年1月29日号および1974年5月8日号に記載されている。これらに記載の方式は、本発明に好適なものであり、その幾つかを説明すると、先ず静電吸引方式があり、この方式では、ノズルとノズルの数mm前方に置いた加速電極との間に強電界を与えて、ノズルよりインクを粒子化して次々に引出し、引出したインクが偏向電極間に飛翔する間に情報信号を偏向電極に与えて記録する方式と、インク粒子を偏向することなく、情報信号に対応してインク粒子を噴射する方式とがあり、いずれも本発明に有効である。

第2の方式としては、小型ポンプでインクに高圧を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的に微少インク粒子を噴

る作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式も有效地に使用することができる。

以上の例は、本発明の好ましい記録方法を示すものであり、本発明は、これらの記録方法に限定されず、例えばその他のプリンターや筆記具用のインクとしても有用であるのは勿論である。

次に参考例、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、文中、部および%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

参考例1～5

下記の成分を混合し、十分に攪拌して溶解後、ボアサイズ0.45ミクロンのメンブランフィルター(住友電工製)にて加圧濾過し、本発明の実施例で使用する5種類のインクを調製した。

参考例1のインクの組成

C . I . フードブラック2	5 部
エチレングリコール	15 部
精製水	80 部

(C . I . フードブラック2のエチレングリコールに対する溶解度……3%)

参考例2のインクの組成

C . I . フードブラック2	5部
グリセリン	5部
ジエチレングリコール	1.5部
N-メチル-2-ピロリドン	5部
精製水	70部

(C . I . フードブラック2のグリセリンに対する溶解度……3%)

(C . I . フードブラック2のN-メチル-2-ピロリドンに対する溶解度……1%)

参考例3のインクの組成

C . I . ダイレクトブラック154	5部
グリセリン	5部
トリエチレングリコール	1.0部
精製水	80部
(C . I . ダイレクトブラック154のグリセリンに対する溶解度……4%)	

を除いて参考例1～5と同様にして、比較例で使用する3種のインクを調製した。

参考例6のインクの組成

C . I . フードブラック2	5部
ポリエチレングリコール#300	1.5部
精製水	80部
(C . I . フードブラック2のポリエチレングリコール#300に対する溶解度……1.2%)	

参考例7のインクの組成

C . I . フードブラック2	5部
トリエチレングリコール	2.0部
精製水	75部
(C . I . フードブラック2のトリエチレングリコールに対する溶解度……1.7%)	

参考例8のインクの組成

C . I . ダイレクトブラック154	5部
ポリエチレングリコール#300	1.5部
精製水	80部
(C . I . ダイレクトブラック154のポリエ	

参考例4

C . I . フードブラック2	5部
2 , 2 -ジメチル-1 , 3 -ジオキソラン-4 -メタノール	1.5部
精製水	80部
(C . I . フードブラックの2 , 2 -ジメチル-1 , 3 -ジオキソラン-4 -メタノールに対する溶解度……0%)	

参考例5

C . I . フードブラック	5部
下記式の溶剤A	1.5部
精製水	80部

(C . I . フードブラックの溶剤Aに対する溶解度……0.1%)



[但し、 $a + c = 1.4$ (平均値)、 $b = 7$ (平均値)、平均分子量: 1,000]

参考例6～8

水溶性染料と有機溶剤との組合せを変えたこと

チレングリコール#300に対する溶解度……1.3%)

以上の参考例の各インクの25℃における粘度(東京計器製 VISCONIC ELDによる測定)および表面張力(協和科学製 KYOWA CBVP SURFACE TENSIO METER A-1による測定)は下記第1表の通りであった。

第1表

	粘度 (CP)	表面張力 (dyne/cm)
参考例1	1.5	6.2
参考例2	2.1	5.4
参考例3	1.9	5.7
参考例4	1.7	5.7
参考例5	3.1	4.2
参考例6	2.0	6.1
参考例7	2.2	6.1
参考例8	2.1	6.1

実施例1～5および比較例1～3

上記参考例1～8のインクをそれぞれ用いて、
ピエゾ振動子によってインクを吐出させるオーデ
マンド型記録ヘッド（吐出オリフィス径50ミク
ロン、ピエゾ振動子駆動電圧60ボルト、周波数
4kHz）を有するインクジェット記録装置によっ
て、被記録材にプリントして印字し、得られた画
像の乾燥性および滲みの程度を評価した結果下記
第2表の結果を得た。

実施例1～5はそれぞれ参考例1～5のインク
を使用したものであり、比較例1～3はそれぞ
れ参考例6～8のインクを使用したものである。

評価項目および評価方法

(1) 印字の乾燥性

印字の乾燥性については、下記の市販の用紙に
それぞれプリンターで印字した後、10、20、
30、40、50、60秒後に滲紙〔東洋滲紙製
No.2（商標名）〕でこすり、印字物が汚れなく
なるまでの秒数を基にして判定した。（20°C±
5°C、50±10%RHにて測定）

○：20秒以内

△：20～40秒以内

×：40秒以上

(2) 滲みの発生率

滲みの発生率については、下記の市販の用紙に
それぞれプリンターで300ドットを連続しない
ように印字した後、1時間以上放置し、その後顕
微鏡で滲みを発生したドットの数を数え、%で表
示した。（20±5°C、50±10%RHにて印
字）

○：15%以下

△：16～40%

×：41%以上

使用した用紙

- (1) 三菱ダイヤフォーム（商品名 連続伝票用
紙）
- (2) 十条製紙GOLF（商品名 連続伝票用
紙）
- (3) 山陽国策バルブ銀環（商品名 上質紙）
- (4) 三菱帳簿用紙B列5番ノート（商品名 上

質紙、ノート用紙)

第2表

インク	乾燥性			
	(1)	(2)	(3)	(4)
実施例1	○	○	○	○
実施例2	△	○	△	△
実施例3	△	○	△	△
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
比較例1	×	△	×	×
比較例2	×	△	×	×
比較例3	×	△	×	×

実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
比較例1	△	×	△	×
比較例2	△	×	△	×
比較例3	△	×	△	×

特許出願人 キヤノン株式会社
代理人 弁理士 吉田勝広

インク	滲み発生率			
	(1)	(2)	(3)	(4)
実施例1	○	○	○	△
実施例2	○	△	○	△
実施例3	○	○	○	△